

## 明細書

## 多孔質絶縁膜の形成方法および装置並びにその形成方法を用いて製造した電子デバイス

5      技術分野

本発明は、大規模集積回路（LSI）の層間絶縁膜などに好適な低誘電率絶縁膜を形成する方法に係り、特に多数の微細な空孔を有する多孔質絶縁膜の形成方法およびその装置並びにその形成方法を用いて製造した電子デバイスに関する。

10      背景技術

近年、電子デバイスである半導体装置は、動作速度の高速化、小型化、高集積化が図られており、素子が多層に形成してある。そして、半導体装置は、小型化、高集積化を実現するために、素子を微細化するとともに、配線間の距離が短くなり、配線間を電氣的に分離する層間絶縁膜の幅が狭くなる。ところが、層間絶縁膜の幅（ギャップ）が狭くなると、層間絶縁膜の静電容量が増大し、半導体装置の高速動作の障害となる。このため、層間絶縁膜を低誘電率の材料（いわゆるLow-k材）によって形成することが種々検討されている。この層間絶縁膜を低誘電率化する方法として、層間絶縁膜をメソポーラスシリカによって形成することが提案されている。

20      また、近年の半導体装置は、前記したように高集積化、高性能化のために多層化されている。そして、各層の配線間の絶縁を行なう層間絶縁膜は、前記のメソポーラスシリカ溶液や、液状のホウ素磷ケイ酸ガラス（BPSG）などを塗布し、これを加熱、固化して表面の平坦化を図っている。図5は、層間絶縁膜を有する半導体装置の一部を模式的に示した断面である。

25      図5において、半導体装置150は、半導体基板152にMOSトランジスタ154が形成してある。MOSトランジスタ154は、半導体基板152の表面に設けたゲート酸化膜156を介してゲート電極160を有する。また、MOSトランジスタ154は、ゲート電極160の両側に設けたソース162とドレイン164とを有する。MOSトランジスタ154は、BPSGなどからなる第1

層間絶縁膜 166 によって覆われている。第1層間絶縁膜 166 の上面には、下層配線 168、168 が設けてある。これらの下層配線 168 は、第1層間絶縁膜 166 を貫通したビアホールを介して MOS トランジスタ 154 のソース 162 とドレイン 164 とに電氣的に接続してある。

- 5 第1層間絶縁膜 166 の上面には、下層配線 168 を覆って第2層間絶縁膜 170 が設けてある。第2層間絶縁膜 170 は、第1層間絶縁膜 166 の形成と同様に、例えば BPSG をスピncer としたのち、900℃前後の温度に加熱して固化することにより形成してある。第2層間絶縁膜 170 の上面には、上層配線 172、172 が設けてある。これらの上層配線 172 は、第2層間絶縁膜 170 を貫通して形成したビアホールを介して下層配線 168 に電氣的に接続してある。
- 10

#### 発明の開示

- ところが、特開 2002-53773 号公報に記載されている層間絶縁膜の形成方法は、（1）超微粒子メソポーラスシリカの合成、（2）超微粒子メソポーラスシリカの分離回収、（3）超微粒子メソポーラスシリカの表面処理、（4）超微粒子メソポーラスシリカを溶媒に溶解する塗布液の調整、（5）ワークへの塗布液の塗布、（6）塗布液の加熱、乾燥、と多くの複雑な工程を経る必要がある。このため、特開 2002-53773 号公報に記載の方法は、層間絶縁膜を
- 15
- 20 形成するために多くの手間と時間とを必要とする。

- また、上記のように、層間絶縁膜を BPSG などの液体絶縁材料を塗布して形成した場合、液体絶縁材料が加熱、固化される過程において収縮する。このため、例えば図 5 に示した第2層間絶縁膜 170 のように、下層配線 168 の存在による下層の凹凸形状が第2層間絶縁膜 170 の表面に現れる。このことは、第1層間絶縁膜 166 の形成についても同様であり、メソポーラスシリカの溶液からなる層間絶縁膜についても同様である。したがって、従来は、液体絶縁材料を塗布して加熱、固化しただけでは層間絶縁膜の表面を平坦化することができず、層間絶縁膜の表面に生ずる凹凸のために、微細なパターンを高精度で形成するのが困難であった。このため、従来は、例えば図 5 に示した第1層間絶縁膜 166 のよ
- 25

うに、表面を化学的機械的研磨（CMP）法によって研磨して平坦化する必要がある。したがって、従来は、層間絶縁膜の表面を平坦化するために、工程が複雑化し、多くの時間を必要とする。

本発明は、前記従来技術の欠点を解消するためになされたもので、多孔質絶縁膜を容易に形成できるようにすることを目的としている。

また、本発明は、低誘電率の絶縁膜を容易に形成できるようにすることを目的としている。

さらに、本発明は、絶縁膜の表面を容易に平坦化できるようにすることを目的としている。

10 上記の目的を達成するために、本発明に係る多孔質絶縁膜の形成方法は、絶縁材原料を溶解させた溶液をワークに塗布する溶液塗布工程と、前記ワークに塗布した前記溶液を溶媒の融点以下に冷却して固相にする凝固膜形成工程と、凝固膜中の前記溶媒を除去して多孔膜にする乾燥工程と、乾燥した多孔質凝固膜を硬化する焼成工程と、を有することを特徴としている。

15 このようにになっている本発明は、例えば二酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）の微粉末やテトラエトキシシラン（TEOS）などの絶縁材原料を溶解した溶液をワークに塗布し、これを溶媒の融点以下に冷却して溶液を凝固膜にする（いわゆる凍結する）。その後、凝固膜を乾燥して溶媒を除去して多孔膜にし、さらに焼成することにより、多孔質の絶縁膜を形成する。すなわち、本発明は、絶縁材原料の溶液をいわゆる凍結乾燥して焼成することにより、多孔質絶縁膜を少ない工程で容易に、また比較的短時間に形成することができる。しかも、溶液をいわゆる凍結乾燥することにより、絶縁膜中に微細な空孔（気泡）を多数形成することができ、空孔率を90%以上とすることが可能で、非常に誘電率の低い絶縁膜とすることができる。また、本発明は、溶液を塗布してこれをいわゆる凍結乾燥して多孔質  
20 絶縁膜を形成するため、ワークの表面に凹凸が形成されている場合に、凹部が溶液によって埋められるため、多孔質絶縁膜の形成と同時にワークの表面を平坦化することができる。

前記溶液塗布工程は、前記ワークの表面の凹凸部を覆って前記溶液を塗布し、塗布膜の表面を平坦にすることが望ましい。溶液は、ワークの表面の凹凸を覆っ

て塗布され、溶媒の融点以下に冷却されると、塗布されたときの形状を保持した状態でゲル状などの固相（固体状）になる。そこで、固相の材料を溶媒の融点以下に保持して乾燥すると、ワークの表面に凹凸が存在している場合であっても、表面が平坦な多孔質の絶縁膜を容易に得ることができる。したがって、この多孔質膜を焼成して硬化することにより、表面が平坦な絶縁膜とすることができる。このため、絶縁膜の表面を平坦化するためにCMP法による研磨などを必要とせず、工程の簡素化が図れ、表面が平坦な絶縁膜を形成するための時間を短くすることができる。

乾燥工程は、減圧下で行なうとよい、減圧下で乾燥（いわゆる真空乾燥）を行なうことにより、乾燥時間を大幅に短縮することができる。凝固膜形成工程は、ワークに塗布した溶液中の溶媒の一部を除去したのちに行なうことができる。溶液を凍結して得た凝固膜は、塗布した溶液の厚さとほとんど変わらない厚さとなる。従って、凝固膜の形成前に溶液中の溶媒の一部を蒸発させることにより、溶液の塗布膜の厚を減ずることができ、凝固膜の膜厚、すなわち多孔質絶縁膜の膜厚を調整することが可能となる。

本発明は、焼成工程後に、硬化させた多孔質凝固膜の通気性を除去する気密処理を行なうことが望ましい。いわゆる凍結乾燥により形成した多孔質絶縁膜は、空孔率が非常に高く、多孔質絶縁膜が薄い場合、膜の一侧と他側との間で通気性を有する場合が多い。このため、多孔質絶縁膜が空気中の水分子の付着により導通したり、絶縁性能が低下する。そこで、焼成工程後に、気密処理をして硬化させた多孔質凝固膜（多孔質絶縁膜）の通気性を遮断する。これにより、多孔質絶縁膜の絶縁性能の劣化を防ぐことができる。具体的には、フラッシュ法やレーザなどによって多孔質絶縁膜の表面を瞬間的に高温に晒し、表層部を熔融して表層部の空孔を塞ぐ。

凝固膜形成工程は、溶液を急冷して行なうことができる。溶液の溶媒が沸点の低い場合、急冷することにより、溶媒の蒸発（揮発）による膜圧の変動を防止し、所望の厚さの凝固膜とすることができる。そして、ワークへの溶液の塗布は、スリットコートにより行なうとよい。スリットコートは、微小なノズルまたは微小

間隔のノズルから、毛細管現象を利用して溶液を滲み出すように吐出させて塗布するため、溶液の利用効率を高くすることができる。

そして、本発明に係る多孔質絶縁膜形成装置は、絶縁材原料を溶解させた溶液をワークに塗布する溶液塗布部と、前記ワークに塗布した前記溶液を溶媒の融点  
5 以下に冷却する凝固膜形成部と、凝固膜中の前記溶媒を減圧して除去する真空乾燥部と、乾燥した多孔質の前記凝固膜を硬化する焼成部と、を有することを特徴としている。これにより、上記の多孔質絶縁膜の形成方法を容易、確実に実施することができる。なお、凝固膜形成部は、真空乾燥部の減圧室内に設けることができる。これにより、装置の小型化が図れ、工程を簡略化することができる。

10 また、本発明に係る電子デバイスは、上記の多孔質絶縁膜の形成方法により形成した多孔質絶縁膜を備えたことを特徴としている。これにより、上記の効果を有する半導体装置や液晶パネルなどの電子デバイスを得ることができる。

#### 15 図面の簡単な説明

図 1 は、実施の形態に係る多孔質絶縁膜形成装置の概略構成図である。

図 2 は、実施の形態に係る溶液の塗布方法を説明する図である。

図 3 は、実施の形態に係る多孔質絶縁膜の形成方法のフローチャートである。

図 4 は、実施の形態に係る電子デバイスの模式的に示した一部断面図である。

20 図 5 は、従来の電子デバイスの一例を模式的に示した一部断面である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明に係る多孔質絶縁膜の形成方法および装置並びにその形成方法を用いて  
25 製造した電子デバイスの好ましい実施の形態を、添付図面に従って詳細に説明する。なお、前記従来技術において説明した部分に相当する部分については、同一の符号を付してその説明を省略する。

図 1 は、本発明に係る多孔質絶縁膜形成装置の概略構成図である。図 1 において、多孔質絶縁膜形成装置 10 は、溶液塗布部 20 を有する。溶液塗布部 20 は、

塗布液槽 24 を備えている。塗布液層 24 は、二酸化ケイ素の微粉末やアルコキシシド系化合物などの絶縁材原料を溶解した溶液 22 を貯留している。この塗布液槽 24 内の溶液 22 は、塗布ノズルであるキャピラリー 26 によって、半導体基板やガラス基板などのワーク 1 に塗布される。

- 5      すなわち、溶液塗布部 20 は、図 2 (1) に示したように、ワーク 1 を真空吸着などによって支持するチャック 30 を有する。このチャック 30 は、矢印 32 のように図 2 の左右方向に移動可能となっている。そして、ワーク 1 は、チャック 30 の下面に保持され、チャック 30 によって塗布液槽 24 の上方を通過するようになっている。また、キャピラリー 26 は、矢印 34 のように昇降可能とな
- 10      っており、待機時には溶液 22 中に没するようになっている。キャピラリー 26 は、図 2 の紙面と直交した方向が長手方向となるスリット状に形成してあり、長さがワーク 1 の幅より長くなっている。

- 一方、塗布液槽 24 の上端開口 36 には、開閉自在な蓋 38 が配置してある。この蓋 38 は、塗布液槽 24 内の溶液 22 中の溶媒が蒸発するのを阻止し、溶液
- 15      22 の濃度の変動するのを防止する。そして、キャピラリー 26 は、先端（上端）が塗布液槽 24 の上端開口 36 から出沒するようになっている。キャピラリー 26 は、開口幅  $d$  が例えば  $5 \sim 6 \mu\text{m}$  程度に形成してあって、後述するように、毛細管現象により溶液 22 を吐出する。すなわち、実施形態の場合、溶液塗布部 20 は、いわゆるスリットコート法によって溶液 22 をワーク 1 に塗布するよう
- 20      になっている。ただし、溶液 22 は、スピコート、はけ塗り、ディップ法などによってワーク 1 に塗布してもよい。

- 多孔質絶縁膜形成装置 10 は、図 1 に示したように、凝固膜形成部 50、真空乾燥部 60、焼成部 70、気密処理部 80 を備えている。凝固膜形成部 50 は、実施形態の場合、冷却コイル 52 を備えた金属製の冷却プレート 54 によって構成してある。冷却プレート 54 は、ワーク 1 に塗布された溶液 22 を溶媒の融点
- 25      以下に急冷してゲル状の凝固膜 68 にする。また、真空乾燥部 60 は、ワーク 1 を配置する減圧室 62 を有している。この減圧室 62 は、ゲル状の凝固膜 68 をいわゆる凍結真空乾燥して多孔質化するためのもので、排気管 64 を介して真空ポンプ 66 に接続してある。従って、減圧室 62 は、真空ポンプ 66 が駆動され

ることにより、内部が減圧されて真空となる。なお、実施形態の場合、凝固膜形成部 50 は、真空乾燥部 60 の減圧室 62 の内部に設置してある。これにより、装置の小型化、ワーク 1 の搬送工程の簡素化が図れる。もちろん、凝固膜形成部 50 は、減圧室 62 の外部に設けることができる。

- 5 一方、焼成部 70 は、実施形態の場合、ヒータ 72 を内蔵したホットプレート 74 からなっている。しかし、焼成部 70 は、トンネル炉や赤外線照射装置などによって構成してもよい。この焼成部 70 は、真空乾燥部 60 において多孔質となった凝固膜（多孔質凝固膜）76 を、ホットプレート 74 によって加熱して硬化する。そして、焼成部 70 の後段に設けた気密処理部 80 は、ワーク 1 を配置
- 10 する処理室 82 を有する。この処理室 82 の上部には、フラッシュ装置 84 が設けてある。フラッシュ装置 84 は、瞬間的に熱線を放射し、硬化した多孔質凝固膜（多孔質絶縁膜）86 の表面を瞬間的に高温に晒し、多孔質絶縁膜 86 の表層部を熔融して表層部の空孔（図示せず）を塞ぐ。なお、フラッシュ装置 84 に代えて、レーザ照射装置などによって多孔質絶縁膜 86 の表面を瞬間的に高温に晒
- 15 してもよい。

- 図 3 は、本発明の実施の形態に係る多孔質絶縁膜の形成方法の概略工程フローチャートである。まず、図 3 のステップ 100 に示したように、ワーク 1 に絶縁材原料を溶解した溶液 22 を塗布する塗布工程を行なう。この溶液 22 は、例えば二酸化ケイ素や窒化ケイ素（ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）などの無機絶縁材料の微粉末を溶解
- 20 したものや、テトラエトキシシラン（TEOS）などのアルコキシド系化合物などの有機系絶縁材料を溶解したものからなっている。そして、溶液 22 は、溶液 22 を溶媒の融点以下に冷却して凝固膜 68 としたときに、凝固膜 68 がゲル状になることが望ましい。

- 溶液 22 のワーク 1 への塗布は、実施形態の場合、図 2 に示したスリットコート法によって行なう。このスリットコートにおいては、ワーク 1 は、図 2（1）に示してあるように、溶液塗布部 20 に設けたチャック 30 の下面に装着する。塗布ノズルであるキャピラリー 26 は、ワーク 1 に溶液 22 を塗布しない待機位置（初期位置）が、塗布液槽 24 内の溶液 22 中に没した状態となっている。
- 25

溶液 22 の塗布を開始する場合、同図（2）に示したように、蓋 38 を矢印 1

20のように移動させて上端開口36を開放する。また、矢印122のようにキャピラリー26を上昇させて上端（先端）を上端開口36から露出させるとともに、チャック30を矢印124のようにキャピラリー26に向けて移動させる。溶液22は、キャピラリー26の先端が液面から突出すると、毛細管現象によってキャピラリー26に吸い上げられ、表面張力によってキャピラリー26の先端から盛り上がった状態となる。

その後、キャピラリー26とワーク1との間に所定の微小間隙が形成されるようにキャピラリー26の上下方向の位置を調整する。そして、チャック30をさらに矢印124のように移動させ、図2（3）に示したように、ワーク1の下面をキャピラリー26の上端から盛り上がっている溶液22に接触させる。そして、同図（4）に示したように、チャック30をさらに矢印124のように移動させてワーク1に溶液22を塗布し、ワーク1の下面に溶液22の塗布膜126を形成する。キャピラリー26からの溶液22の吐出量は、図示しないフレキシブルなパイプを介して接続した溶液タンクの上下位置を調整して制御される。また、溶液22の塗布膜126の厚は、溶液22の粘度、ワーク1の移動速度などによって調節される。なお、溶液22の塗布膜は、ワーク30の下面に凹凸が形成されていて、これを絶縁膜によって平坦化する場合、ワーク30の凹凸を覆うとともに、塗布膜の表面が平坦となるような厚さに塗布する。また、溶液22は、複数回に分けて塗布してもよい。

ワーク1が図2（5）に示したようにキャピラリー26の上方を通過し終わると、矢印128のように溶液22の液面を下降させ、溶液22の塗布工程を終了する。そして、同図（6）に示したように、キャピラリー26を矢印130のように初期位置に下降させる。また、蓋38を矢印132のように移動させて上端開口36を閉鎖する。さらに、塗布液槽24内に溶液22を補充し、液面を矢印134のように上昇させて初期位置に復帰させ、キャピラリー26が溶液22内に没するようにする。これにより、キャピラリー26の吐出口が乾燥して詰まるのを防ぐことができる。

このようにして溶液22の塗布膜126が形成されたワーク1は、図3のステップ104に示したように、凝固膜形成工程に搬入され、溶液22の溶媒の融点



以下に冷却される。すなわち、ワーク 1 は、図 1 に示した真空乾燥部 6 0 の減圧室 6 2 内に設けてある冷却プレート 5 4 の上に配置される。冷却プレート 5 4 は、予め所定の温度に冷却してあって、ワーク 1 を介して塗布膜 1 2 6 を溶媒の融点以下に急冷する。これにより、溶液 2 2 にからなる塗布膜 1 2 6 は、その形状、  
5 厚さを保持した状態でいわゆる凍結されて固相となり、ゲル状の凝固膜 6 8 となる固体になる。

なお、使用する溶液 2 2 の粘度などの関係で、単に塗布膜 1 2 6 を凍結させただけでは所望の厚さを有する薄い絶縁膜を形成することができない場合、ステップ 1 0 2 の工程を行なって膜厚の調整をする。すなわち、塗布膜 1 2 6 は、溶媒  
10 が蒸発した量に応じて厚さが小さくなるので、予め溶媒ごとに温度と蒸発量との関係を求め、塗布膜 1 2 6 を形成したワーク 1 を所定の温度に所定時間保持して塗布膜 1 2 6 の厚さを調整したのち、冷却プレート 5 4 の上に配置して凝固膜 6 8 を形成する（ステップ 1 0 4）。これにより、非常に薄い多孔質絶縁膜の形成が可能となる。

15 溶液 2 2 を凍結させて凝固膜 6 8 にしたならば、真空ポンプ 6 6 によって減圧室 6 2 を減圧し、凝固膜 6 8 を減圧した状態で乾燥（いわゆる凍結真空乾燥）する真空乾燥工程を行なう。これにより、ゲル状の凝固膜 6 8 の内部から溶媒が気化し、凝固膜 6 8 が昇華乾燥されて膜厚、形状が保持された多孔質凝固膜 7 6 となる（ステップ 1 0 6）。所定時間の真空乾燥が終了したならば、ワーク 1 を焼  
20 成部に搬入し、多孔質凝固膜 7 6 の焼成を行なう。すなわち、ワーク 1 を焼成部 7 0 のホットプレートの上に配置し、多孔質凝固膜 7 6 を所定温度で所定時間加熱して多孔質凝固膜 7 6 を硬化する（ステップ 1 0 8）。これにより、絶縁材原料が例えば T E O S などのアルコキシド系化合物である場合、化合物が分解されて二酸化ケイ素の多孔質絶縁膜 8 6 となる。

25 このように形成した多孔質絶縁膜 8 6 は、空孔率が 9 0 % 以上と極めて大きく、誘電率を小さくすることができる。ところが、多孔質絶縁膜 8 6 は、空孔率が非常に大きいため、多孔質絶縁膜 8 6 が薄い場合、通気性を有するようになり、空気中の水分の付着などにより、時間の経過とともに絶縁性能が劣化する。そこで、多孔質絶縁膜 8 6 に対してステップ 1 1 0 の気密処理を行なう。すなわち、多孔

質絶縁膜 8 6 を形成したワーク 1 を気密処理部 8 0 の処理室 8 2 に搬入し、フラッシュ装置 8 4 によって瞬間的に多孔質絶縁膜 8 6 の表面を高温に晒す。これにより、多孔質絶縁膜 8 6 の表層部が熔融し、表層部の空孔が塞がれて通気性が失われ、気密性を有する多孔質絶縁膜が完成する（ステップ 1 1 2）。

- 5      このように、実施の形態に係る多孔質絶縁膜の形成方法は、絶縁材原料を溶解した溶液 2 2 をワーク 1 に塗布して溶媒の融点以下に冷却し、いわゆる凍結真空乾燥して多孔質化したのち、焼成して硬化するようになっている。このため、多孔質絶縁膜の形成工程が簡素化され、処理時間を大幅に短縮することができる。また、得られる多孔質絶縁膜 8 6 は、空孔率が 9 0 % 以上と非常に大きく、誘電
- 10      率を小さくすることができる。しかも、ワーク 1 に溶液 2 2 を塗布してこれをいわゆる凍結真空乾燥するため、ワークの表面の凹凸を多孔質絶縁膜 8 6 の形成とともに平坦化することができる。さらに、実施形態においては、溶液 2 2 の塗布をスリットコートによって行なっているため、溶液 2 2 の利用効率を 9 6 % 以上とすることができる。そして、実施形態に係る多孔質絶縁膜の形成方法によって
- 15      半導体装置の層間絶縁膜などを形成すると、誘電率の小さな層間絶縁膜とすることができ、動作速度の速い電子デバイスとすることができる。また、実施形態に係る多孔質絶縁膜の形成方法は、層間絶縁膜の形成工程に適用した場合、従来必要としていた CMP 法などによる平坦化工程を省くことができ、電子デバイスのコストを削減することができる。
- 20      すなわち、図 4 に示した半導体装置（電子デバイス）1 5 0 A において、例えば MOS トランジスタ 1 5 4 を覆った第 1 層間絶縁膜 1 6 6 A を形成する場合、次のようにして行なう。まず、従来と同様にして、半導体基板 1 5 2 にフィールド酸化膜 1 7 2 と MOS トランジスタ 1 5 4 とを形成する。その後、MOS トランジスタ 1 5 4 とフィールド酸化膜 1 7 4 とを覆って、半導体基板 1 5 2 の全面
- 25      に例えばアルコキシド系化合物の溶液を塗布する。このとき、溶液の塗布膜の厚さは、ゲート電極 1 6 0 やフィールド酸化膜 1 7 2 などにより形成される凹凸部を覆い、塗布膜の表面が平坦となるような厚さにする。そして、溶液の塗布膜を、前記したように溶媒の融点以下に急冷して凍結乾燥する。これにより、塗布膜は、溶液を塗布したときの、表面が平坦な状態で固化される。その後、所定温度にお

いて焼成し、さらに必要に応じて表層部を熔融する気密処理を行ない、第1層間絶縁膜166Aにする。このようにして得た第1層間絶縁膜166Aは、表面が平坦な状態で形成されるため、CMP法による研磨によって平坦化する必要がなく、工程の簡素化が図れ、第1層間絶縁膜を形成する時間を短縮することができる。

第2層間絶縁膜172Aを形成する場合、下層配線168を形成したのち、第1層間絶縁膜166Aと下層配線168とを覆って、例えばアルコキシド系化合物の溶液を塗布する。この溶液の塗布は、下層配線168による凹凸部を覆い、塗布膜の表面が平坦となる厚さに塗布する。そして、上記と同様にして凍結乾燥、  
10 焼成、気密処理をすることにより、図に示されたような、表面が平坦な第2層間絶縁膜170Aとすることができる。したがって、CMP法などによる平坦化工程が不要となる。

#### (第1の実施の形態)

ベンゼン（融点5.53℃）にTEOSを10重量%溶解して塗布用の溶液2  
15 2を生成した。この溶液22を図2に示した塗布装置によって半導体基板（ワーク）にスリットコートし、半導体基板に厚さ約200nmの塗布膜126を形成した。そして、半導体基板を減圧室62内の冷却プレート54の上に配置して-30℃に急冷し、TEOSのベンゼン溶液をゲル状の凝固膜68にした。その後、減圧室62を約133kPa（1Torr）に減圧し、凝固膜68を20時間真  
20 空乾燥して多孔質凝固膜76にした。その後、半導体基板をホットプレート74の上に配置し、300℃で5分間焼成を行なった。このようにして形成した多孔質絶縁膜86は、膜厚が約200nm、空孔率が90%以上であった。また、多孔質絶縁膜86の比誘電率を測定したところ、1.3であった。しかし、焼成から24時間経過した時点で再度比誘電率を測定したところ、導通していた。

#### 25 (第2の実施の形態)

TEOSを10重量%溶解したTEOSのベンゼン溶液を生成し、実施例1と同様にして半導体基板に約200nmの多孔質絶縁膜86を形成した。次いで、多孔質絶縁膜86の表面をフラッシュ装置84を用いて800℃に10ms晒し、多孔質絶縁膜86の気密処理を行なった。この多孔質絶縁膜86の比誘電率は1.

3であった。また、24時間経過した翌日に、比誘電率を再度測定したところ、  
1.3と変化がなかった。

## 請求の範囲

- (1) 絶縁材原料を溶解させた溶液をワークに塗布する溶液塗布工程と、  
前記ワークに塗布した前記溶液に含まれる溶媒の融点以下に前記溶液を冷却して凝固膜を形成する凝固膜形成工程と、
- 5 前記凝固膜に含まれる前記溶媒を除去して多孔膜にする乾燥工程と、  
前記乾燥工程により得た多孔膜を硬化する焼成工程と、  
を有することを特徴とする多孔質絶縁膜の形成方法。
- (2) 請求項1に記載の多孔質絶縁膜の形成方法において、  
前記溶液塗布工程は、前記ワークの表面の凹凸部を覆って前記溶液を塗布し、
- 10 塗布膜の表面を平坦にすることを特徴とする多孔質絶縁膜の形成方法。
- (3) 請求項1に記載の多孔質絶縁膜の形成方法において、  
前記乾燥工程は、減圧下で行なうことを特徴とする多孔質絶縁膜の形成方法。
- (4) 請求項2に記載の多孔質絶縁膜の形成方法において、  
前記乾燥工程は、減圧下で行なうことを特徴とする多孔質絶縁膜の形成方法。
- 15 (5) 請求項1に記載の多孔質絶縁膜の形成方法において、  
前記凝固膜形成工程は、前記ワークに塗布した前記溶液中の前記溶媒の一部を除去したのちに行なうことを特徴とする多孔質絶縁膜の形成方法。
- (6) 請求項1に記載の多孔質絶縁膜の形成方法において、  
前記焼成工程後に、硬化させた前記多孔質凝固膜の通気性を除去する気密処理
- 20 をすることを特徴とする多孔質絶縁膜の形成方法。
- (7) 請求項1に記載の多孔質絶縁膜の形成方法において、前記凝固膜形成工程は、前記溶液を急冷して行なうことを特徴とする多孔質絶縁膜の形成方法。
- (8) 請求項1に記載の多孔質絶縁膜の形成方法において、  
前記ワークへの前記溶液の塗布は、スリットコートにより行なうことを特徴と
- 25 する多孔質絶縁膜の形成方法。
- (9) 絶縁材原料を溶解させた溶液をワークに塗布する溶液塗布部と、  
前記ワークに塗布した前記溶液に含まれる溶媒の融点以下に前記溶液を冷却して凝固膜を形成する凝固膜形成部と、  
前記凝固膜に含まれる前記溶媒を減圧して除去し、多孔膜にする真空乾燥部と、

前記真空乾燥部で得た多孔膜を硬化する焼成部と、  
を有することを特徴とする多孔質絶縁膜形成装置。

(10) 請求項9に記載の多孔質絶縁膜形成装置において、

前記凝固膜形成部は、前記真空乾燥部の減圧室内に設けてあることを特徴とする多孔質絶縁膜形成装置。

(11) 請求項1に記載の多孔質絶縁膜の形成方法により形成した多孔質絶縁膜を備えたことを特徴とする電子デバイス。

(12) 請求項9に記載の多孔質絶縁膜形成装置により形成した多孔質絶縁膜を備えたことを特徴とする電子デバイス。

## 要約書

(課題) 多孔質絶縁膜を容易に形成できるようにする。

(解決手段) 多孔質絶縁膜形成装置 10 は、溶液塗布部 20、凝固膜形成部 50、真空乾燥部 60、焼成部 70、気密処理部 80 を有する。溶液塗布部 20 は、  
5 絶縁材原料を溶解した溶液 22 をワーク 1 に塗布する。凝固膜形成部 50 は、冷却プレート 54 によってワーク 1 に塗布した溶液 22 を溶媒の融点以下に冷却して凝固膜 68 にする。真空乾燥部 60 は、減圧室 62 が真空ポンプ 66 によって減圧され、凝固膜 68 中の溶媒を気化させて多孔質凝固膜 76 にする。焼成部 70 は、多孔質凝固膜 76 をホットプレート 74 によって焼成して硬化し、多孔質  
10 絶縁膜 86 にする。気密処理部 80 は、フラッシュ装置 84 が放射する熱線を多孔質絶縁膜 86 の表面に瞬間的に照射し、表層部を溶融して表層部の空孔を塞いで多孔質絶縁膜 86 に気密性を与える。